

10/528475

JC06 Rec'd PCT/PTO 21 MAR 2009

DOCKET NO.: 266614US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Arno BOEHM, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/09946

INTERNATIONAL FILING DATE: September 8, 2003

FOR: 9-CYANO-SUBSTITUTED PERYLENE-3,4-DICARBOXYLIC MONOIMIDES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

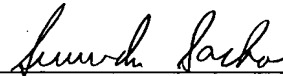
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 43 906.0	20 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/09946. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/528475

EP03/09946

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 OCT 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 43 906.0

Anmeldetag:

20. September 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:9-Cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäure-
monoimide**IPC:**

C 07 D 221/18

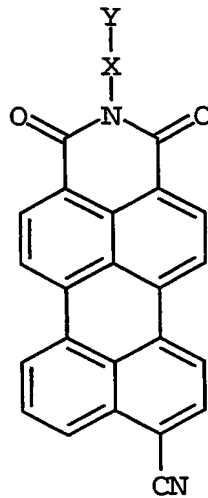
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Patentansprüche

1. 9-cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide der
5 allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X eine chemische Bindung;

C₁-C₃₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, -SO₃R¹, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkylen, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen und/oder das ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, -COOR¹, -SO₃R¹, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;

Arylen oder Hetarylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -COOR¹, -SO₃R¹, -CONH-R¹ und/oder -NH-COR¹ substituiert sein kann;

2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

C₁-C₂₀-Alkylarylen oder -hetarylen, dessen Alkylen-
gruppe jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen
-O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbro-
chen sein kann und das jeweils durch -COOR¹,
-SO₃R¹, -CONHR¹, -NHCOR¹, Cyano, C₁-C₁₈-Alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom
gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen
Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aroma-
tisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert
sein kann;

Aryl- oder Hetaryl-C₁-C₂₀-alkylen, dessen Alkylen-
gruppe durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-,
-S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein
kann und das jeweils durch -COOR¹, -SO₃R¹, -CONHR¹,
-NHCOR¹, Cyano, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder
einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis
7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere
Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann,
ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

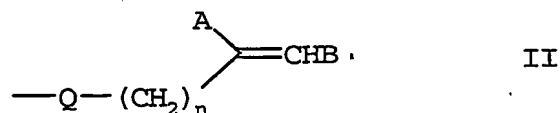
Y eine funktionelle Gruppe Y' oder eine polymeri-
sierbare Gruppe P;

oder

X-Y gemeinsam einen Rest R;

Y' Amino, Hydroxy, -COOH, -SO₃H, Chlor oder Brom;

P einen Rest der allgemeinen Formel II



A, B unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl,
Phenyl oder gemeinsam einen Cyclopenten- oder Cy-
clohexenring, der die Doppelbindung, an die A und
B gebunden sind, enthält;

Q eine chemische Bindung;

eine Gruppierung -O-, -NR²-, -S-, -OCO-, -OCOO-,
-OCONR³-, -NR³CO-, -NR³COO-, -NR³CONR⁴-, -CO-,
-COO-, -CONR³-, -SO₂-O-, -SO₂NR³-, -O-SO₂- oder -
NR³SO₂-;

3

n 0, 1, 2 oder 3;

R Wasserstoff;

5 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/

10 oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5-bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

20 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR⁵, -NHCOR⁵ und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert

25 sein kann;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl oder Formyl;

30

R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₆-Alkyl; Aryl oder Aryl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;

35

R⁵ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy und/oder Cyano substituiert sein kann.

40

45

2. Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

5 X C₁-C₃₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, ein- oder mehrfach
10 substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkylen, das ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, -COOR¹, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;

15

Arylen oder Hetarylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -COOR¹, -CONHR¹ und/oder -NHCOR¹ substituiert sein kann;

20

C₁-C₂₀-Alkylarylen oder -hetarylen, dessen Alkylengruppe jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das jeweils durch -COOR¹, Cyano, C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

25

Aryl- oder Hetaryl-C₁-C₂₀-alkylen, dessen Alkylengruppe durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das jeweils durch -COOR¹, Cyano, C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder
30 mehrfach substituiert sein kann;

30

Y eine funktionelle Gruppe Y' oder eine polymerisierbare Gruppe P;

35

oder

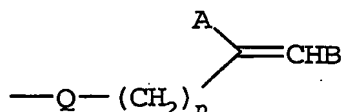
X-Y gemeinsam einen Rest R;

Y' Amino, Hydroxy, -COOH oder Brom;

40

P einen Rest der allgemeinen Formel II

45



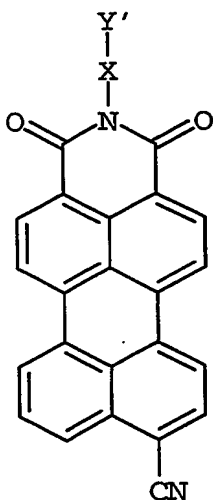
II

5

- A, B unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder gemeinsam einen Cyclopenten- oder Cyclohexenring, der die Doppelbindung, an die A und B gebunden sind, enthält;
- 5 Q eine chemische Bindung;
- eine Gruppierung -O-, -NR²-, -OCO-, -NR³CO-, -COO- oder -CONR³-;
- 10 n 0, 1, 2 oder 3;
- R Wasserstoff;
- 15 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -NR¹- und/oder -CO- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 20 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 25 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 30 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
- 35 R² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl;
- R³ Wasserstoff; C₁-C₆-Alkyl; Aryl oder Aryl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann.
- 40

6

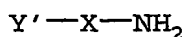
3. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäuremononiden der allgemeinen Formel Ia



Ia

in der X und Y' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben oder X-Y' gemeinsam einen der in Anspruch 1 definierten Reste R bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man

- Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure oder einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementarem Brom in der 9-Position bromiert,
- das in Schritt a) erhaltene 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator, mit Kupfer(I)cyanid im Überschuß umsetzt und
- das in Schritt b) erhaltene 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in Wasser oder einem inerten organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Imidierungskatalysators, mit einem primären Amin der allgemeinen Formel IV

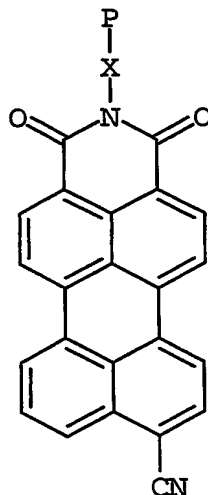


IV

zu dem gewünschten 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremononimid der Formel Ia umsetzt.

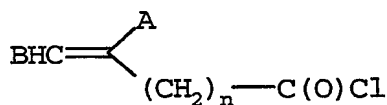
7

4. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel Ib



Ib

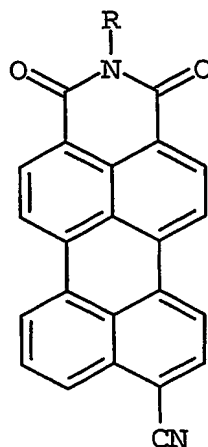
in der X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und P einen der in Anspruch 1 definierten Reste der Formel II, in der Q für -OCO- oder -NHCO- steht, bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid der Formel Ia gemäß Anspruch 3, in der Y' Amino oder Hydroxy bedeutet, in einem inerten aprotischen Verdünnungsmittel unter Zusatz einer Stickstoffbase mit einem Carbonsäurechlorid der allgemeinen Formel V



V

in der die Variablen die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umgesetzt.

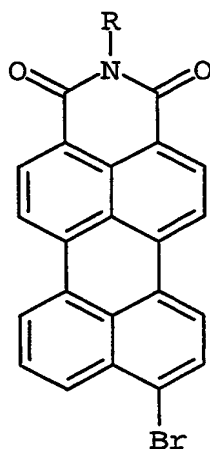
5. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel Ic



Ic

8

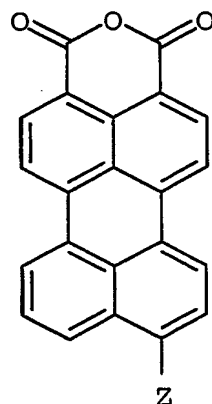
in der R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid der allgemeinen Formel VI



VI

durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Substanz oder in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator, in das gewünschte 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid der Formel Ic überführt.

6. In 9-Position substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydride der allgemeinen Formel III

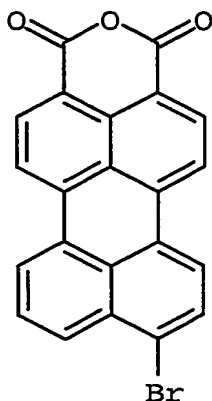


III

in der Z Brom oder Cyano bedeutet.

9

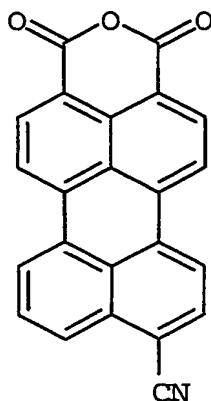
7. Verfahren zur Herstellung von 9-Bromperylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid der Formel IIIa



IIIa

dadurch gekennzeichnet, daß man Perylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure oder einer aliphati-schen Monocarbonsäure mit elementarem Brom selektiv in der 9-Position bromiert.

8. Verfahren zur Herstellung von 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid der Formel IIIb



IIIb

dadurch gekennzeichnet, daß man 9-Bromperylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmit-tel, gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator, mit Kupfer(I)cyanid im Überschuß umsetzt.

10

9. Verwendung von 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

5

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe, Lacke, Druckfarben, anorganisch-organischen Composite und oxidischen Schichtsysteme eingefärbt werden.

- 10 11. Verwendung von 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Dispergierhilfsmittel, Pigmentadditive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von Fluoreszenzfarbstoffen und Pigmentadditiven.

15

12. Verwendung von 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung im gelben Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender und/oder emittierende wässriger Polymerisationsdispersionen und Ink-Jet-Tinten.

20

13. Verwendung von 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als farbgebende oder farbkorrigierende Komponente in emissiven und transflektiven Farbfiltern und in retroreflektiven Vorrichtungen.

25

14. Verwendung von 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Photoleiter in der Elektrophotographie, als Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen, als Aktivkomponenten in der Fluoreszenzkonversion, in Biolumineszenzarrays und in der Photovoltaik und als Laserfarbstoffe.

30

35

40

45

9-Cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide

Beschreibung

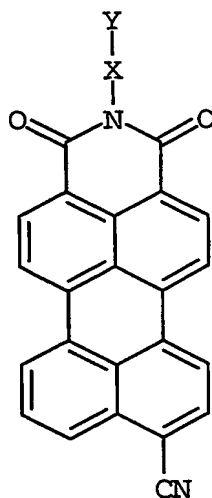
5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 9-cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide der allgemeinen Formel I

10

15

20



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25 X eine chemische Bindung;

30 C₁-C₃₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, -SO₃R¹, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40 C₅-C₈-Cycloalkylen, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen und/oder das ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, -COOR¹, -SO₃R¹, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;

45 Arylen oder Hetarylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -COOR¹, -SO₃R¹, -CONH-R¹ und/oder -NH-COR¹ substituiert sein kann;

2

- 5 C₁-C₂₀-Alkylarylen oder -hetarylen, dessen Alkylengruppe jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das jeweils durch -COOR¹, -SO₃R¹, -CONHR¹, -NHCOR¹, Cyano, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 10 Aryl- oder Hetaryl-C₁-C₂₀-alkylen, dessen Alkylengruppe durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das jeweils durch -COOR¹, -SO₃R¹, -CONHR¹, -NHCOR¹, Cyano, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 15 Y eine funktionelle Gruppe Y' oder eine polymerisierbare Gruppe P;
- 20 oder
- 25 X-Y gemeinsam einen Rest R;
- Y' Amino, Hydroxy, -COOH, -SO₃H, Chlor oder Brom;
- 30 P einen Rest der allgemeinen Formel II
- $$\text{---Q---(CH}_2\text{)}_n \begin{array}{l} \text{A} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CHB} \end{array} \quad \text{II}$$
- 35 A, B unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder gemeinsam einen Cyclopenten- oder Cyclohexenring, der die Doppelbindung, an die A und B gebunden sind, enthält;
- 40 Q eine chemische Bindung;
- eine Gruppierung -O-, -NR²-, -S-, -OCO-, -OCOO-, -OCONR³-, -NR³CO-, -NR³COO-, -NR³CONR⁴-, -CO-, -COO-, -CONR³-, -SO₂-O-, -SO₂NR³-, -O-SO₂- oder -NR³SO₂-;
- 45 n 0, 1, 2 oder 3;

R Wasserstoff;

5 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen hetero-

10 cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

15 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

20 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR⁵, -NHCOR⁵ und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

25 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

R² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl oder Formyl;

30 R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₆-Alkyl; Aryl oder Aryl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;

35 R⁵ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy und/oder Cyano substituiert sein kann,

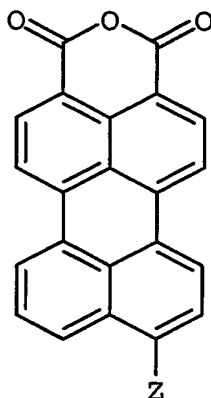
sowie die Herstellung dieser 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide und ihre Verwendung als Fluoreszenzfarb-

40 mittel, zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, insbesondere von Kunststoffen, Lacken, Druckfarben, anorganisch-organischen Compositen und oxidischen Schichtsystemen, als Dispergierhilfsmittel, Pigmentadditive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von

45 Fluoreszenzfarbmitteln und Pigmentadditiven, zur Herstellung von im gelben Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierenden und/oder emittierenden wäßrigen Polymerisatdispersionen und

Ink-Jet-Tinten, als Photoleiter in der Elektrophotographie, als farbgebende bzw. farbkorrigierende Komponente in emissiven und transflektiven Farbfiltern und in retroreflektiven Vorrichtungen, als Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen, als
5 Aktivkomponenten in der Fluoreszenzkonversion, in Fluoreszenzsolarkollektoren, in Biolumineszenzarrays sowie in der Photovoltaik und als Laserfarbstoffe.

Weiterhin betrifft die Erfindung das in 9-Position bromierte oder
10 cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid der Formel III



III

in der Z Brom oder Cyano bedeutet, als Zwischenprodukte bei der
25 Herstellung der erfindungsgemäßen 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide der Formel I.

N-substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide, die im Perylengerüst keine Substituenten tragen, und Verfahren zu ihrer
30 Herstellung sind aus einer Reihe von Veröffentlichungen bekannt (z.B. Shikizai Kyokai Shi 49, 29 (1976), Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 1575 (1981) und EP-A-657 436). In den EP-A-854 144 und WO-A-98/31678 werden zwar im Perylengerüst substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide und substituiertes
35 Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid, wobei in der WO-A-98/31678 eine Substitution in 9-Stellung ausgeschlossen ist, beansprucht, explizit offenbart werden jedoch nur die im Perylengerüst unsubstituierten Verbindungen.

40 Im Perylengerüst substituierte, u.a. auch bromierte, Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide sind in den WO-A-96/22331 (insbesondere 1,7-disubstituierte Verbindungen) und WO-A-96/22332 (insbesondere 1,6,9-trisubstituierte Verbindungen) beschrieben. Dyes and Pigments 16, 19 (1991), die US-A-5 405 962 und die
45 WO-A-01/16109 betreffen schließlich in 9-Stellung substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide, wobei die beiden erstgenannten Veröffentlichungen ausschließlich bromierte Verbindungen be-

schreiben, cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide werden in keiner dieser Veröffentlichungen offenbart.

Alle bekannten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide absorbieren und
5 emittieren im orangefarbenen bis blaustichig roten Farbraum. Im
gelben Farbraum, also deutlich hypsochromer, absorbierende bzw.
emittierende Vertreter dieser Verbindungsklasse sind in der
Literatur nicht beschrieben und waren aufgrund der Größe des
chromophoren Systems für diese Substanzklasse auch nicht zu er-
10 warten.

Die in den EP-A-854 144 und WO-A-98/31678 beschriebenen Synthesewege zur Herstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydriden
(über eine Alkylierungs/Arylierungs-Verseifungs-Sequenz, ausge-
15 hend von am Stickstoffatom unsubstituierten Perylen-3,4-dicarbon-
säuremonoimiden, bzw. über die direkte partielle baseninduzierte
Decarboxylierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredi-
anhydriden) sind sehr aufwendig und im technischen Maßstab nicht
zu realisieren. Zudem ist 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid
20 aufgrund der Instabilität des Bromsubstituenten unter den angege-
benen, basischen Verseifungs- bzw. Decarboxylierungsbedingungen
prinzipiell nicht darstellbar.

Die in Dyes and Pigments 16, 19 (1991) und der US-A-5 405 962 zur
25 selektiven Bromierung von N-substituierten Perylen-3,4-dicarbon-
säuremonoimiden in der 9-Position in Gegenwart von halogenierten
organischen Lösungsmitteln beschriebenen Umsetzungen sind auf-
grund der zu geringen Löslichkeit vieler der umzusetzenden
Substrate, insbesondere von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid
30 selbst, in diesen Solventien bei den maximal zulässigen
Reaktionstemperaturen weder universell noch für technische
Ansatzgrößen einsetzbar. Zudem sind 9-Bromperylen-3,4-dicarbon-
säuremonoimide und ihre Folgeprodukte, die weitere, unter den bei
der Bromierung bzw. nukleophilen Substitution herrschenden
35 Reaktionsbedingungen instabile funktionelle Gruppen am Imidstick-
stoffatom tragen, auf den literaturbekannten Wegen prinzipiell
nicht zugänglich.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, geeignet
40 substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide mit vorteilhaf-
ten Anwendungseigenschaften, die insbesondere nicht nur gut in
das jeweilige Anwendungsmedium einarbeitbar und an dieses Medium
anpaßbar sind, sondern auch kürzerwelliger (hypsochromer) als die
bisher bekannten Vertreter dieser Substanzklasse, d.h. im gelben
45 Bereich des elektromagnetischen Spektrums, absorbieren und emit-
tieren, bereitzustellen.

Demgemäß wurden die 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbon-
säuremonoimide der eingangs definierten Formel I gefunden.

Bevorzugte 9-cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoi-
5 mide sind dem Unteranspruch zu entnehmen.

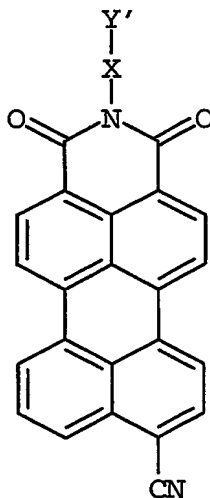
Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von nicht- oder
monofunktionellen 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden der
allgemeinen Formel Ia

10

15

20

25



Ia

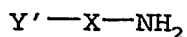
in der X und Y' die eingangs angegebene Bedeutung haben oder X-Y'
gemeinsam einen der eingangs definierten Reste R bedeuten, gefun-
den, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

30 a) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in konzentrierter Schwefel-
säure oder einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementa-
rem Brom in der 9-Position bromiert,

35 b) das in Schritt a) erhaltene 9-Bromperylene-3,4-dicarbonsäure-
anhydrid in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel,
gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Ver-
bindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator,
mit Kupfer(I)cyanid im Überschuß umgesetzt und

40 c) das in Schritt b) erhaltene 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäure-
anhydrid in Wasser oder einem inerten organischen Lösungs-
mittel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Imidierungskataly-
sators, mit einem primären Amin der allgemeinen Formel IV

45



IV

7

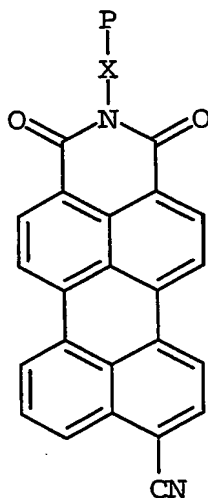
zu dem gewünschten 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid
der Formel Ia umgesetzt.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von eine radikalisch
5 polymerisierbare Gruppe enthaltenden 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbon-
säuremonoimiden der allgemeinen Formel Ib

10

15

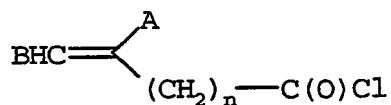
20



Ib

in der X die eingangs angegebene Bedeutung hat und P einen der
eingangs definierten Reste der Formel II, in der Q für -OCO- oder
25 -NHCO- steht, bedeutet, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet
ist, daß man ein Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid der Formel Ia
gemäß Anspruch 3, in der Y' Amino oder Hydroxy bedeutet, in einem
inerten aprotischen Verdünnungsmittel unter Zusatz einer Stick-
stoffbase mit einem Carbonsäurechlorid der allgemeinen Formel V

30



V

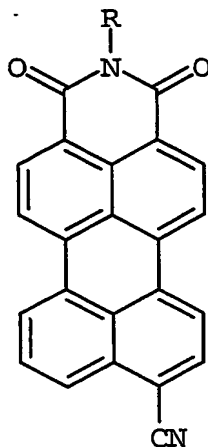
35 in der die Variablen die eingangs angegebene Bedeutung haben, um-
setzt.

40

45

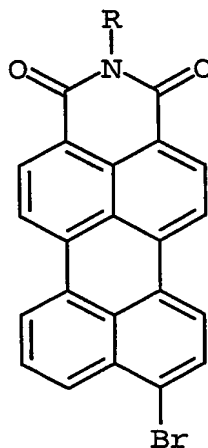
8

Schließlich wurde ein Verfahren zur Herstellung von 9-Cyanopery-
lendicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel Ic



Ic

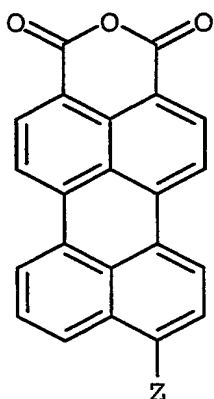
in der R die eingangs angegebene Bedeutung hat, gefunden, welches
dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein 9-Bromperylen-3,4-dicar-
bonsäuremonoimid der allgemeinen Formel VI



VI

durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in Substanz oder in einem
hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zu-
satz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoff-
heterocyclus als Katalysator, in das gewünschte 9-Cyanopery-
len-3,4-dicarbonsäuremonoimid der Formel Ic überführt.

Nicht zuletzt wurden in 9-Position substituierte Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydride der allgemeinen Formel III



III

15

in der Z Brom oder Cyano bedeutet, sowie die Verfahren zur Herstellung dieser Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydride gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß man Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure oder einer aliphatischen Monocarbonsäure mit elementarem Brom selektiv in der 9-Position bromiert bzw. das dabei erhaltene 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIa in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator, mit Kupfer(I)cyanid im Überschuß umsetzt.

Nicht zuletzt wurde die Verwendung der 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide I als Fluoreszenzfarbstoffe, zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, insbesondere von Kunststoffen, Lacken, Druckfarben, anorganisch-organischen Compositen und oxidischen Schichtsystemen, als Dispergierhilfsmittel, Pigmentadditive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von Fluoreszenzfarbstoffen und Pigmentadditiven, zur Herstellung von im gelben Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender und/oder emittierender wäßriger Polymerisatdispersionen und Inkjet-tinten, als Photoleiter in der Elektrophotographie, als farbgebende bzw. farbkorrigierende Komponente in emissiven und transflektiven Farbfiltern und in retroreflektiven Vorrichtungen, als Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen, als Aktivkomponenten in der Fluoreszenzkonversion, in Fluoreszenzsolarkollektoren, in Biolumineszenzarrays sowie der Photovoltaik und als Laserfarbstoffe gefunden.

45

10

Alle in den Formeln I bis VI auftretenden Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Wenn die Alkylgruppen substituiert sind, tragen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten.

- 5 Aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2, der genannten Substituenten aufweisen.

Als Beispiele für geeignete Reste R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y, Q,
10 A und B (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methyl-
15 pentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und
20 stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, Pentylen, Isopentylen, Neopentylen, tert.-Pentylen, Hexylen, 2-Methylpentylen, Heptylen, 1-Ethylpentylen,
25 Octylen, 2-Ethylhexylen, Isooctylen, Nonylen, Isononylen, Decylen, Isodecylen, Undecylen, Dodecylen, Tridecylen, Isotridecylen, Tetradecylen, Pentadecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Nonadecylen und Eicosylen (die obigen Bezeichnungen Isooctylen, Isononylen, Isodecylen und Isotridecylen sind
30 Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und
35 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl,
40 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

2-Oxapropylen, 2- und 3-Oxabutylen, 2-, 3- und 4-Oxapentylen, 2-, 3-, 4- und 5-Oxahexylen, 2- und 3-Oxa-4-methylpentylen, 2- und
45 4-Oxa-3-methylpentylen, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Oxaheptylen, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7-Oxaoctylen, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Oxanonnylen, 3,6-Dioxaheptylen, 3,6-Dioxaoctylen, 4,8-Dioxanonylen,

11

3,7-Dioxaoctylen, 3,7-Dioxanonylen, 4,7-Dioxaoctylen, 4,7-Dioxanonylen, 4,8-Dioxadecylen, 3,6,9-Trioxadecylen, 3,6,9-Trioxaundecylen, 3,6,9-Trioxadodecylen, 3,6,9,12-Tetraoxatridecylen und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecylen;

5

Methylthiomethyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl,

10 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

15

2-Thiapropylen, 2- und 3-Thiabutylen, 2-, 3- und 4-Thiapentylen, 2-, 3-, 4- und 5-Thiahexylen, 2- und 3-Thia-4-methylpentylen, 2- und 4-Thia-3-methylpentylen, 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Thiaheptylen, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7-Thiaoctylen, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und

20 8-Thianonylen, 3,6-Dithiaheptylen, 3,6-Dithiaoctylen, 4,8-Dithianonylen, 3,7-Dithiaoctylen, 3,7-Dithianonylen, 4,7-Dithiaoctylen, 4,7-Dithianonylen, 4,8-Dithiadecylen, 3,6,9-Trithiadecylen, 3,6,9-Trithiaundecylen, 3,6,9-Trithiadodecylen, 3,6,9,12-Tetrathiatridecylen und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecylen;

25

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl,

30 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

35 N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-2-azapropylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-2-azabutylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-3-azabutylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-2-azapentylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Pro-

40 pyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-3-azapentylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-4-azapentylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-2-azahexylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-3-azahexylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl-

45 und N-Butyl-4-azahexylen, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl- und N-Butyl-5-azahexylen, 3-Methyl-3,6-diazaheptylen, 6-Methyl-3,6-diazaheptylen, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptylen,

12

3,6-Diazaoctylen, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctylen,
3-Methyl-3,6,9-triazadecylen, 6-Methyl-3,6,9-triazadecylen,
9-Methyl-3,6,9-triazadecylen, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecy-
len, 3,6,9-Triazaundecylen, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecy-
5 len, 3-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecylen,
6-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecylen, 9-Methyl-3,6,9,12-
tetraazatridecylen, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecylen und
3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecylen;

10 Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethyl-
pentan-3-on-1-yl;

Propylen-2-on, Butylen-2-on, Butylen-3-on und 2-Ethylpenty-
len-3-on, 2-Ethylpentylen-4-on, 3-Ethylpentylen-2-on und 3-Ethyl-
15 pentylen-4-on;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonyl-
ethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und
3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und
20 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und
4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Pro-
pylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
25 butylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen- und Pentylen-sulfonylme-
thylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-,
Isobutylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen- und Pentylen-sulfonyl-
ethylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-,
Isobutylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen- und Pentylen-sulfonyl-
30 propylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-,
Isobutylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen- und Pentylen-sulfonyl-
isopropylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen- und Penty-
lensulfonylbutylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
35 Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen- und Penty-
lensulfonylisobutylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen-, tert.-Butylen-
und Pentylen-sulfonyl-sec.-butylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen-,
40 tert.-Butylen- und Pentylen-sulfonyl-tert.-butylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen-, tert.-Butylen- und Pentylen-sulfonylpentylen,
1,2-Bis(methylensulfonyl)ethan, 1,2- und 1,3-Bis(methylensulfo-
nyl)propan, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(methylensulfonyl)butan, 1,2-,
45 1,3-, 1,4- und 1,5-Bis(methylensulfonyl)pentan, 1,2-Bis(ethylen-
sulfonyl)ethan, 1,2- und 1,3-Bis(ethylen-sulfonyl)propan, 1,2-,
1,3- und 1,4-Bis(ethylen-sulfonyl)butan, 1,2-, 1,3-, 1,4- und

13

1,5-Bis(ethylensulfonyl)pentan, 1,2-Bis(propylensulfonyl)ethan, 1,2- und 1,3-Bis(propylensulfonyl)propan, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(propylensulfonyl)butan, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Bis(propylensulfonyl)pentan;

5

Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 8-Carboxyoctyl, 10-Carboxydecyl, 12-Carboxydodecyl und 14-Carboxytetradecyl;

10 Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl, 4-Sulfobutyl, 5-Sulfopentyl, 6-Sulfohexyl, 8-Sulfooctyl, 10-Sulfodecyl, 12-Sulfododecyl und 14-Sulfotetradecyl;

2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 2- und

15 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl;

Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4,7-Dimethyl-7-cyanoheptyl;

20

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

25 Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

30 Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;

Chlor, Brom und Iod;

Phenyl, 1- und 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 35 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 2-Pyrazyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazolyl), 2-(1,3,5-Triazolyl), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;

40

1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylene, 1,2-, 2,3-, 1,4-, 1,5-, 2,6- und 1,8-Naphthylene, 2,5- und 3,4-Pyrrylene, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,5-Pyridylene, 2,4- und 2,5-Pyrimidylen, 2,3-, 2,5- und 2,6-Pyrazylene, 3,5-Pyrazolylen, 1,2-, 1,4-, 1,5-, 2,4- und 2,5-Imidazolylene, 2,4- und 2,5-Thiazolylen, 3,5- und 3,6-(1,2,4-Triazylen), 45 2,4-(1,3,5-Triazylen), 3,5-, 3,6-, 3,8- und 5,8-Chinaldylene,

14

3,5-, 3,6-, 3,8- und 5,8-Chinolinylen, 2,4- und 2,5-Benzimidazolyl-
lylen und 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Isochinolylen;

- 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und
- 5 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethyl-
phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Tri-
ethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5-
und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Iso-
propylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl,
- 10 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-,
2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3-
und 4-Isobutylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutyl-
phenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl,
2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-
- 15 sec.-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,3-, 2,4-,
2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-
phenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und
2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxy-
phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Tri-
- 20 ethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5-
und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,3-,
2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und
4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, und 2,3-, 2,4-, 2,5-,
3,5- und 2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,3-,
- 25 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyano-
phenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3-
und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamido-
phenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl
und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3-
- 30 und 4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und
3- und 4-N-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl,
3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl,
3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;
- 35 2-Methyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dimethyl-1,4-,
-1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Dimethyl-1,3-, -1,5- und
-1,6-phenylen, 2,5-Dimethyl-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen,
2,4,5-Trimethyl-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Tri-
methyl-1,3-phenylen, 2-Ethyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und
- 40 -1,6-phenylen, 2,3-Diethyl-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen,
2,4-Diethyl-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Diethyl-1,3-,
-1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Triethyl-1,3- und -1,6-phenylen,
2,4,6-Triethyl-1,3-phenylen, 2-Propyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und
-1,6-phenylen, 2,3-Dipropyl-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen,
- 45 2,4-Dipropyl-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dipropyl-1,3-,
-1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Tripropyl-1,3- und -1,6-phenylen,
2,4,6-Tripropyl-1,3-phenylen, 2-Isopropyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und

15

- 1,6-phenylen, 2,3-Diisopropyl-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Diisopropyl-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Diisopropyl-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Triisopropyl-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Triisopropyl-1,3-phenylen, 2-Butyl-1,3-,
- 5 -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dibutyl-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Dibutyl-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dibutyl-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Tributyl-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Tributyl-1,3-phenylen, 2-Isobutyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Diisobutyl-1,4-, -1,5- und
- 10 -1,6-phenylen, 2,4-Diisobutyl-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Diisobutyl-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Triisobutyl-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Triisobutyl-1,3-phenylen, 2-sec.-Butyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Di-sec.-butyl-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Di-sec.-butyl-1,3-,
- 15 -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Di-sec.-butyl-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Tri-sec.-butyl-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Tri-sec.-butyl-1,3-phenylen, 2-tert.-Butyl-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Di-tert.-butyl-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Di-tert.-butyl-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen,
- 20 2,5-Di-tert.-butyl-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Tri-tert.-butyl-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Tri-tert.-butyl-1,3-phenylen; 2-Methoxy-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dimethoxy-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Dimethoxy-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,3-, -1,4- und
- 25 -1,6-phenylen, 2,4,5-Trimethoxy-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Trimethoxy-1,3-phenylen, 2-Ethoxy-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Diethoxy-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Diethoxy-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Diethoxy-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Triethoxy-1,3- und -1,6-phenylen,
- 30 2,4,6-Triethoxy-1,3-phenylen, 2-Propoxy-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dipropoxy-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Dipropoxy-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dipropoxy-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Tripropoxy-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Tripropoxy-1,3-phenylen, 2-Isopropoxy-1,3-, -1,4-, -1,5-
- 35 und -1,6-phenylen, 2,3-Diisopropoxy-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Diisopropoxy-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Diisopropoxy-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Triisopropoxy-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Triisopropoxy-1,3-phenylen, 2-Butoxy-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dibutoxy-1,4-,
- 40 -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Dibutoxy-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dibutoxy-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen, 2,4,5-Tributoxy-1,3- und -1,6-phenylen, 2,4,6-Tributoxy-1,3-phenylen; 2-Chlor-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dichlor-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen,
- 45 2,4-Dichlor-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dichlor-1,3-, -1,4- und -1,6-phenylen; 2-Hydroxy-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,3-Dihydroxy-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen,

16

2,4-Dihydroxy-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dihydroxy-1,3-,
-1,4- und -1,6-phenylen; 2-Cyano-1,3-, -1,4-, -1,5- und
-1,6-phenylen, 2,3-Dicyano-1,4-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,4-Di-
cyano-1,3-, -1,5- und -1,6-phenylen, 2,5-Dicyano-1,3-, -1,4- und
5 -1,6-phenylen;

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthyl-
azo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl,
4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidy-
10 lazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidy-
lazo)phenyl;

Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopen-
tyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und
15 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropyl-
cyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohe-
xyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und
4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Pro-
pylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcy-
20 cloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butyl-
cycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-,
3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl;
2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und
3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

25

1,2- und 1,3-Cyclopentylene, 1,3-, 1,4- und 1,5-(2-Methyl)cyclo-
pentylen, 1,3-, 1,4- und 1,5-(2-Ethyl)cyclopentylen, 1,2-, 1,3-
und 1,4-Cyclohexylene, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-(2-Methyl)cyclo-
hexylene, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-(2-Ethyl)cyclohexylene, 1,3-,
30 1,4-, 1,5- und 1,6-(2-Propyl)cyclohexylene, 1,3-, 1,4-, 1,5- und
1,6-(2-Isopropyl)cyclohexylene, 1,3-, 1,4-, 1,5- und
1,6-(2-Butyl)cyclohexylene, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-(2-sec.-
Butyl)cyclohexylene, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-(2-tert.-Bu-
tyl)cyclohexylene, 1,2-, 1,3-, 1,4-Cycloheptylen, 1,3-, 1,4-,
35 1,5-, 1,6- und 1,7-(2-Methyl)cycloheptylen, 1,3-, 1,4-, 1,5-,
1,6- und 1,7-(2-Ethyl)cycloheptylen, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- und
1,7-(2-Propyl)cycloheptylen, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- und
1,7-(2-Isopropyl)cycloheptylen, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- und
1,7-(2-Butyl)cycloheptylen, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- und
40 1,7-(2-sec.-Butyl)cycloheptylen, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- und
1,7-(2-tert.-Butyl)cycloheptylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Cy-
clooctylene, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-(2-Methyl)cy-
clooctylene, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-(2-Ethyl)cy-
clooctylene, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-(2-Propyl)cy-
45 clooctylene; 2,3-, 2,5- und 2,6-(1,4-Dioxanylen), 2,4- und
3,4-Morpholinylene, 2,5- und 3,4-Tetrahydrofurylen, 1,2-, 1,3-,

2,5- und 3,4-Pyrrolidinylen und 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3- und 2,6-Piperidylen;

Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino,
5 Dibutylamino, Diisobutylamino, Di-tert.-butylamino, Dipentyl-
amino, Dihexylamino, Diphenylamino, Di-o-tolylamino, Di-m-tolyla-
mino, Di-p-tolylamino, Di(4-cyanophenyl)amino;

Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
10 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,2-, -1,3- und
-1,4-phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-,
-1,4-, -1,5- und -1,6-(2-methyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
15 tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-dimethyl)phenylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und
-1,6-(2,4-dimethyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
20 len-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-dimethyl)phenylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tri-
methyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
25 len-1,3-(2,4,6-trimethyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-ethyl)phenylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und
30 -1,6-(2,3-diethyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-diethyl)phenylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und
35 -1,6-(2,5-diethyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-1,3- und -1,6-(2,4,5-triethyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-triethyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
40 Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-propyl)phenylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und
-1,6-(2,3-dipropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
45 propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-dipropyl)phenylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-

- Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-dipropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tripropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
- 5 Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-tripropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-isopropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
- 10 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-diisopropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-diisopropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
- 15 Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-diisopropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-triisopropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-triisopropyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
- 20 Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-dibutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
- 25 Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-dibutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-dibutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
- 30 Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tributyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-tributyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-isobutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
- 35 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-diisobutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-diisobutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
- 40 Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-diisobutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-triisobutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-,

- Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-triisobutyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-sec.-butyl)phenylen,
- 5 Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-di-sec.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-di-sec.-butyl)phenylen,
- 10 Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-di-sec.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tri-sec.-butyl)phenylen, Methylen-,
- 15 Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-tri-sec.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-tert.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-,
- 20 Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-di-tert.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-di-tert.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
- 25 Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-di-tert.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tri-tert.-butyl)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
- 30 Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-tri-tert.-butyl)phenylen;

- Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und
- 35 -1,6-(2-methoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-dimethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-dimethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-dimethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-trimethoxy)phenylen,
- 40 Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-trimethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
- 45 Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-trimethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,

- Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-,
-1,4-, -1,5- und -1,6-(2-ethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-diethoxy)phenylen,
- 5 Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und
-1,6-(2,4-diethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-diethoxy)phenylen, Methylen-,
- 10 Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tri-
ethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-1,3-(2,4,6-triethoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
- 15 Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-propoxy)phenylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und
-1,6-(2,3-dipropoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-,
- 20 Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Bu-
tylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-dipropoxy)phenylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und
-1,6-(2,5-dipropoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-,
- 25 Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Bu-
tylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tripropoxy)phenylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-tripropoxy)phenylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
- 30 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und
-1,6-(2-isopropoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-diisopropoxy)phenylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
- 35 Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-diiso-
propoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-,
-1,4- und -1,6-(2,5-diisopropoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
- 40 tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-triisopropoxy)phenylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-triiso-
propoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-,
- 45 -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-butoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-dibutoxy)phenylen,

21

Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-dibutoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-dibutoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3- und -1,6-(2,4,5-tributoxy)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-(2,4,6-tributoxy)phenylen;

Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5- und -1,6-(2-cyano)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,4-, -1,5- und -1,6-(2,3-dicyano)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,5- und -1,6-(2,4-dicyano)phenylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4- und -1,6-(2,5-dicyano)phenylen;

Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,6- und -2,7-naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,9-(1-methyl)naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,9-(2-methyl)naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,9-(1-ethyl)naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,9-(2-ethyl)naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,9-(1-propyl)naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und

22

- tert.-Butylen-1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -3,4-,
-3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-,
-5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,9-(2-propyl)naphthylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
5 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,4-, -2,5-,
-2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-,
-4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und
-7,9-(1-isopropyl)naphthylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
10 len-1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-,
-3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-,
-6,7-, -6,8- und -7,9-(2-isopropyl)naphthylen;
- Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
15 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,4-, -2,5-,
-2,6-, -3,4- und -3,5-pyridylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-,
Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Bu-
tylen-3,4-, -3,5-, -3,6-, -4,5-, -4,6- und -5,6-(2-methyl)pyridy-
len, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
20 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-3,4-, -3,5-, -3,6-,
-4,5-, -4,6- und -5,6-(2-ethyl)pyridylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-3,4-, -3,5-, -3,6-, -4,5-, -4,6- und
-5,6-(2-propyl)pyridylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
25 propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-3,4-, -3,5-, -3,6-, -4,5-, -4,6- und -5,6-(2-isopropyl)pyri-
dylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-,
Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,4-, -2,5-, -2,6-,
-4,5-, -4,6- und -5,6-(3-methyl)pyridylen, Methylen-, Ethylen-,
30 Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-2,4-, -2,5-, -2,6-, -4,5-, -4,6- und
-5,6-(3-ethyl)pyridylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-2,4-, -2,5-, -2,6-, -4,5-, -4,6- und -5,6-(3-propyl)pyridy-
35 len, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,4-, -2,5-, -2,6-,
-4,5-, -4,6- und -5,6-(3-isopropyl)pyridylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,5-, -2,6-, -3,5-, -3,6- und
40 -5,6-(4-methyl)pyridylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-2,3-, -2,5-, -2,6-, -3,5-, -3,6- und -5,6-(4-ethyl)pyridylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, -2,5-, -2,6-,
45 -3,5-, -3,6- und -5,6-(4-propyl)pyridylen, Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und

23

tert.-Butylen-2,3-, -2,5-, -2,6-, -3,5-, -3,6- und -5,6-(4-iso-propyl)pyridylen;

- Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
5 butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,5- und 3,4-Pyrrylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,4- und 2,5-Pyrimidy-
len, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,3-, 2,5- und 2,6-Py-
10 razylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-,
Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-3,5-Pyrazolylen,
Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,2-, 1,4-, 1,5-, 2,4-
und 2,5-Imidazolylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Iso-
15 propylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Buty-
len-2,4- und 2,5-Thiazolylen, Methylen-, Ethylen-, Propylen-,
Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Bu-
tylen-3,5- und 3,6-(1,2,4-Triazylen), Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
20 tert.-Butylen-2,4-(1,3,5-Triazylen), Methylen-, Ethylen-,
Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und
tert.-Butylen-3,5-, 3,6-, 3,8- und 5,8-Chinaldylen, Methylen-,
Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Isobutylen-, sec.-
Butylen- und tert.-Butylen-3,5-, 3,6-, 3,8- und 5,8-Chinolinylen,
25 Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-, Butylen-, Iso-
butylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-2,4- und 2,5-Benzimida-
zolylen und Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Isopropylen-,
Butylen-, Isobutylen-, sec.-Butylen- und tert.-Butylen-1,3-,
1,4-, 1,5- und 1,6-Isochinolylen.

30

- Als Beispiele für die radikalisch polymerisierbare Gruppe P der
allgemeinen Formel II sind insbesondere Vinyl, Allyl, Methallyl,
Acrylamido, Methacrylamido, Acryloxy, Methacryloxy, 3-Vinylu-
reido, 3-Allylureido, 3-Methallylureido, N-Vinylaminocarbonyloxy,
35 N-Allylaminocarbonyloxy und N-Methallylaminocarbonyloxy zu nen-
nen.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen 9-cyanosubstituierten
Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide I kann vorteilhaft nach den
40 drei erfindungsgemäßen Verfahren, ausgehend vom literatur-
bekannten Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid oder den in den in
den WO-A-96/22331 und WO-A-01/16109 beschriebenen 9-Brompery-
len-3,4-dicarboximiden der Formel VI, erfolgen.
- 45 Zur Darstellung der erfindungsgemäßen nicht- bzw. monofunktio-
nellen 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide Ia wird zunächst
in einem Schritt a) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid mit elemen-

tarem Brom selektiv in der 9-Position bromiert, in einem Schritt b) wird das in Schritt a) erhaltene 9-Bromperylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid IIIa mit Kupfer(I)cyanid im Überschuß umgesetzt, und in einem abschließenden Schritt c) wird das in Schritt b) 5 erhaltene 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid IIIa mit einem primären Amin IV zu den gewünschten 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbon-säuremonoimiden Ia umgesetzt.

Schritt a) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens, die Um- 10 setzung von Perylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid mit elementarem Brom, wird in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder einer aliphatischen Monocarbonsäure als Lösungsmittel vorgenom-men.

15 Als Beispiele für geeignete aliphatische Monocarbonsäuren seien insbesondere 2 bis 6 C-Atome aufweisende Carbonsäuren, also im einzelnen Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentancarbon-säure und Hexancarbon-säure sowie Mischungen derselben genannt.

20 Üblicherweise kommen 10 bis 50 g, vorzugsweise 15 bis 30 g, Lösungsmittel je g zu bromierendem Perylen-3,4-dicarbon-säure-anhydrid zum Einsatz.

In der Regel ist die Anwesenheit eines Halogenierungskatalysators 25 nicht erforderlich. Will man jedoch die Bromierungsreaktion be-schleunigen (etwa um den Faktor 2 bis 5), so empfiehlt es sich, elementares Iod, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf Perylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid, zuzusetzen.

30 Im allgemeinen liegt das Molverhältnis von Brom zu Perylen-3,4-dicarbon-säureanhydrid bei etwa 0,8:1 bis 2:1, vorzugsweise bei 1,0:1 bis 1,5:1.

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 0 bis 70°C, ins- 35 besondere 0 bis 10°C bei Verwendung von konz. Schwefelsäure und 20 bis 60°C bei Verwendung aliphatischer Carbonsäuren als Lösungs-mittel.

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der An- oder Ab- 40 wesenheit von Iod ist die Bromierung üblicherweise in 2 bis 12 h beendet.

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt a) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

25

Man legt Lösungsmittel und Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid vor, setzt gegebenenfalls den Katalysator und anschließend in 5 bis 10 min die gewünschte Brommenge zu, bringt die Mischung unter Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur, rührt 2 bis 12 h bei Reaktionstemperatur nach und entfernt überschüssiges Brom mit einem kräftigen Stickstoffstrom. Bei Verwendung von Schwefelsäure trägt man die Reaktionsmischung in das zehnfache Volumen an Eiswasser ein, filtriert das ausgefallene Produkt ab, wäscht mit Wasser bis zum neutralen Ablauf und trocknet unter Vakuum bei etwa 120°C. Bei Verwendung von aliphatischen Monocarbonsäuren als Solvens kühlt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab, verdünnt gegebenenfalls mit dem doppelten Volumen eines aliphatischen Alkohols wie Methanol, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, rührt ihn nacheinander in Methanol und 2 gew.-%iger Natriumthiosulfatlösung auf, filtriert erneut ab, wäscht mit heißem Wasser bis zum neutralen und salzfreien Ablauf und trocknet bei 120°C im Vakuum.

Die Reinheit des so hergestellten, ebenfalls erfindungsgemäßen 9-Bromperylendicarbonsäureanhydrids IIIa liegt in der Regel bei > 97% und reicht somit im allgemeinen für die Weiterverarbeitung aus. Gewünschtenfalls kann eine Aufreinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel wie Methanol durchgeführt werden.

25

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrids IIIa in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator, mit Kupfer(I)cyanid im Überschuß.

Als hochsiedende, inerte Verdünnungsmittel eignen sich hierfür insbesondere (Bi)Cycloaliphaten, wie Cyclohexan und seine alkylierten Derivate sowie Decahydronaphthalin, cyclische Sulfoxide, wie Sulfolan, und polare Lösungsmittel, vor allem Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, wobei Sulfolan, N-Methylpyrrolidon und N,N-Dimethylacetamid bevorzugt sind. Die letzten beiden Verbindungsklassen können auch gleichzeitig als Katalysator dienen.

Üblicherweise kommen 10 bis 50 g, vorzugsweise 10 bis 25 g, Verdünnungsmittel je g 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIa zum Einsatz.

26

Bei Verwendung von (Bi)Cycloaliphaten als hochsiedende, inerte Verdünnungsmittel kann die Substitutionsreaktion durch Zusatz von 5 bis 10 Vol.-% einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator deutlich beschleunigt werden; in allen anderen Fällen erübrigt sich ein solcher Zusatz.

Im allgemeinen werden 1 bis 3, bevorzugt 1,5 bis 2,5, mol Kupfer(I)cyanid je mol zu substituierendes Bromatom eingesetzt.

10 Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 150 bis 350°C, insbesondere 180 bis 300°C.

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist die Substitutionsreaktion üblicherweise in 0,5 bis 6 h beendet.

15

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt b) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Eine Mischung aus 9-Bromperylen-3,4-dicarbonensäureanhydrid IIIa, 20 Kupfer(I)cyanid, Verdünnungsmittel und gegebenenfalls stickstoffbasischem Katalysator wird unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 0,5 bis 6 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird mit dem doppelten bis dreifachen Volumen eines aliphatischen Alkohols wie 25 Methanol oder einer Alkohol/Wasser-Mischung verdünnt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, zur Zersetzung überschüssigen Kupfer(I)cyanids in einer salzsauren Eisen(III)chloridlösung gerührt, erneut filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser bis zum neutralen, fast farblosen Ablauf gewaschen und bei 120°C 30 im Vakuum getrocknet.

Die Reinheit des so hergestellten, ebenfalls erfindungsgemäßen 9-Cyanoperylendicarbonensäureanhydrids IIIb liegt üblicherweise bei > 95% und reicht somit im allgemeinen für die Weiterverarbeitung 35 aus. Gewünschtenfalls kann analog zum 9-Bromperylendicarbonensäureanhydrid IIIa eine Aufreinigung durch Säulenfiltration an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel wie Methanol durchgeführt werden.

40 Schritt c) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens, die Umsetzung des in Schritt b) erhaltenen 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonensäureanhydrids IIIb mit dem primären Amin IV zu dem gewünschten 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonensäuremonoimiden Ia, erfolgt in Wasser oder einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Imidierungskatalysators. 45

- Abhängig vom Löslichkeitsverhalten, der Polarität und der Reaktivität des eingesetzten primären Amins IV finden entweder Wasser oder aber inerte organische Lösungsmittel Verwendung. Kurzkettige, aliphatische und cycloaliphatische Amine mit hoher Reaktivität können vorteilhaft in Wasser als Lösungsmittel umgesetzt werden, während langkettige aliphatische und aromatische Amine mittlerer und niedriger Reaktivität und eingeschränkter Wasserlöslichkeit den Einsatz mehr oder weniger polarer, inerter organischer Lösungsmittel erforderlich machen.
- 10 Als inerte organische Lösungsmittel eignen sich Aromaten, wie Toluol und Xylol (alle Isomere), (Bi)cycloaliphaten, wie alkylsubstituiertes Cyclohexan und Decahydronaphthalin, sowie insbesondere polare stickstoffbasische Verbindungen, vor allem
- 15 Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, wobei N-Methylpyrrolidon bevorzugt ist.
- 20 Die Menge an Lösungsmittel ist an sich nicht kritisch, üblicherweise kommen 10 bis 100 g, vorzugsweise 20 bis 50 g, Lösungsmittel je g IIIb zum Einsatz.
- Für die Umsetzung reaktionsträger, insbesondere sterisch gehinderter primärer Amine ist der Zusatz eines Imidierungskatalysators erforderlich.
- 25 Als Imidierungskatalysatoren eignen sich organische und anorganische Salze von Übergangsmetallen wie Zink, Eisen und Kupfer, und von Magnesium, z.B. Zinkacetat, Zinkpropionat, Zinkoxid, Eisen(II)acetat, Eisen(III)chlorid, Eisen(II)sulfat, Kupfer(II)acetat, Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid und Magnesiumacetat. Selbstverständlich kann man auch Mischungen der genannten Katalysatoren verwenden.
- 30 In der Regel werden 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, Katalysator, bezogen auf IIIb, eingesetzt.
- Als primäre Amine IV können bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren alle unter den Reaktionsbedingungen stabilen Amine eingesetzt werden, die mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydriden Imide bilden.
- 40 Üblicherweise liegt das Molverhältnis von Amin IV zu IIIb, abhängig von der Reaktivität des Amins, bei 0,8:1 bis 5:1.
- 45

28

Die Reaktionstemperatur beträgt in Schritt c) im allgemeinen 40 bis 250°C. Bei der Umsetzung nichtfunktioneller, kurzkettig aliphatischer oder cycloaliphatischer Amine hoher Reaktivität sind Temperaturen von 40 bis 100°C, bei der Umsetzung nicht- und mono-

5 funktioneller aliphatischer oder alkylaromatischer Amine mittlerer bis hoher Reaktivität Temperaturen von 120 bis 200°C und bei der Umsetzung reaktionsträger, nicht- und monofunktioneller aromatischer Amine Temperaturen von 180 bis 250°C bevorzugt.

- 10 Es empfiehlt sich, unter Verwendung einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff) zu arbeiten.

Man kann Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Normaldruck oder bei einem Überdruck von üblicherweise bis zu 10 bar

15 durchführen. Die Arbeitsweise unter Druck ist vor allem beim Einsatz flüchtiger Amine (Siedepunkt \leq etwa 180°C) zweckmäßig.

Üblicherweise ist die Umsetzung in 1 bis 10 h, vor allem in 1 bis 5 h, beendet.

20

Verfahrenstechnisch geht man in Schritt c) zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt das Amin IV, Lösungsmittel und gegebenenfalls Katalysator vor, fügt portionsweise das 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäure-

25 anhydrid IIIb bei Raumtemperatur zu, spült die Apparatur etwa 15 min mit Stickstoff, erhitzt das Gemisch unter Rühren auf die Reaktionstemperatur und hält es etwa 1 bis 5 h bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird gegebenen-

30 falls die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen, das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit einem aliphatischen Alkohol wie Methanol gewaschen und getrocknet.

Soll die Umsetzung unter Druck vorgenommen werden, so verwendet

35 man eine Druckapparatur als Reaktionsgefäß, auf die man nach dem Einfüllen der Komponenten einen Stickstoffdruck von etwa 1 bis 2 bar gibt, erhitzt anschließend die gewünschte Zeit unter dem sich entwickelnden Eigendruck auf die Reaktionstemperatur und entspannt nach dem Abkühlen.

40

Die Reinheit der so hergestellten, erfindungsgemäßen 9-Cyanoperylen-3,4dicarbonsäureimide Ia liegt in der Regel bei $> 98\%$ und reicht somit für eine Weiterverarbeitung aus. Gewünschtenfalls kann eine weitere Aufreinigung durch Säulenfiltration an Kiesel-

45 gel mit einem halogenierten Kohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorethan, als Eluens oder über eine Klärfiltration einer heißen Lösung des Imids Ia in N-Methyl-

pyrrolidon (NMP) und anschließende Ausfällung des Wertproduktes durch Zusatz eines wäßrigen aliphatischen Alkohols, wie Methanol oder Ethanol, durchgeführt werden.

- 5 Zur Darstellung der ebenfalls erfindungsgemäßen, eine radikalisch polymerisierbare Gruppe P enthaltenden 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide Ib werden in einem weiteren Schritt analog zu der in WO 99/40123 beschriebenen Vorgehensweise monofunktionelle 9-Cyanoperylendicarbonsäuremonoimide der Formel Ia, in der Y'
- 10 Amino oder Hydroxy bedeutet, in einem inerten aprotischen Verdünnungsmittel unter Zusatz einer Stickstoffbase mit den Carbonsäurechloriden V umgesetzt.

- Als inerte aprotische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische
- 15 und cycloaliphatische Ether, wie Diethyl-, Dipropyl- und Dibutyl-ether, Dimethoxy- und Diethoxyethan sowie Tetrahydrofuran und Dioxan, Aromaten, wie Toluol oder Xylol (alle Isomere), (Bi)cycloaliphaten, wie alkylsubstituiertes Cyclohexan und Decahydronaphthalin, sowie insbesondere polare stickstoffbasische
- 20 Verbindungen, vor allem Stickstoffheterocyclen, wie Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, wobei Dioxan und N,N-Dimethylformamid bevorzugt sind.
- 25 Vorzugsweise führt man die Umsetzung der Säurechloride V in Gegenwart zumindest äquimolarer Mengen einer Stickstoffbase durch, die auch als Cosolvens dienen kann. Bevorzugte Stickstoffbasen sind Trialkylamine, wie Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin, sterisch gehinderte Bicyclen, wie Diazabicyclo-
- 30 octan, Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU), und Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin und Pyrimidin, wobei DBU und Pyridin bevorzugt sind.

- Üblicherweise liegt das Molverhältnis von Carbonsäurechlorid V zu
- 35 9-Cyanoperylendicarbonsäuremonoimid Ia, abhängig von der Reaktivität des 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureimids Ia, bei 1:1 bis 5:1.

- Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 20 bis 150°C, ab-
- 40 hängig von der Reaktivität des 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureimids Ia und der Polymerisationsneigung des gewünschten Endproduktes Ib. So liegt sie z.B. bei der Umsetzung von hydroxyfunktionellen 9-Cyanoperylendicarbonsäuremonoimiden Ia mit Acrylsäurechloriden bevorzugt bei 20 bis 70°C, während bei der Umset-
- 45 zung mit Methacrylchloriden Temperaturen von 40 bis 90°C bevorzugt sind.

Üblicherweise ist die Umsetzung in 1 bis 5 h, vor allem in 1 bis 2 h, beendet.

Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

5

Man legt eine Lösung bzw. Dispersion des monofunktionellen 9-Cyanoperylendicarbonsäuremonoimids Ia im Verdünnungsmittel oder gegebenenfalls der Stickstoffbase vor, erhitzt auf die gewünschte Reaktionstemperatur, tropft langsam eine Lösung des Säurechlorids

10 V im Verdünnungsmittel zu und rührt 1 bis 2 h bei dieser

Temperatur. Nach der destillativen Entfernung von Verdünnungsmittel und überschüssiger Stickstoffbase unter Vakuum wird der Rückstand in Chloroform gelöst und einer Säulenfiltration über Kieselgel als stationärer Phase unterworfen. Abschließend wird

15 das Lösungsmittels im Vakuum abgezogen.

Die Reinheit der so hergestellten, erfindungsgemäßen 9-Cyanoperylendicarbonsäureimide Ib liegt in der Regel bei > 98% und reicht somit für eine Weiterverarbeitung aus.

20

Zur Darstellung der ebenfalls erfindungsgemäßen, nichtfunktionellen 9-Cyanoperylendicarbonsäuremonoimide Ic wird ein gemäß der in den WO-A-96/22331 und WO-A-01/16109 beschriebenen Verfahren dargestelltes 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid VI durch Reak-

25 tion mit Kupfer(I)cyanid in Substanz oder in einem hochsiedenden inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator, in das gewünschte 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid Ic überführt.

30

Als hochsiedende, inerte Verdünnungsmittel eignen sich hierfür insbesondere (Bi)Cycloaliphaten, wie Cyclohexan und seine alkylierten Derivate sowie Decahydronaphthalin, cylische Sulfoxide, wie Sulfolan, und polare Lösungsmittel, vor allem Stickstoff-

35 heterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, wobei Sulfolan, N-Methylpyrrolidon und N,N-Dimethylacetamid bevorzugt sind. Die letzten beiden Verbindungsklassen können auch gleichzeitig als

40 Katalysator dienen.

Üblicherweise kommen 5 bis 30 g, vorzugsweise 5 bis 15 g, Verdünnungsmittel je g 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid VI zum Einsatz.

45

31

Bei Umsetzung in Substanz ist der Zusatz von 20 bis 30 Gew.-% einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator zur Durchführung der Reaktion unbedingt erforderlich. Auch bei Verwendung von (Bi)Cycloaliphaten als

5 hochsiedende, inerte Verdünnungsmittel kann die Substitutionsreaktion durch Zusatz von 5 bis 10 Vol.-% einer stickstoffbasischen Verbindung oder eines Stickstoffheterocyclus als Katalysator deutlich beschleunigt werden; in allen anderen Fällen erübrigt sich ein solcher Zusatz.

10

Im allgemeinen werden 1 bis 3, bevorzugt 1,2 bis 2,0, mol Kupfer(I)cyanid je mol zu substituierendes Bromatom eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 150 bis 350°C, insbesondere 180 bis 300°C.

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist die Substitutionsreaktion üblicherweise in 0,5 bis 4 h beendet.

20 Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Eine Mischung aus 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid VI, Kupfer(I)cyanid, Verdünnungsmittel und gegebenenfalls stickstoffbasischem Katalysator wird unter Rühren in einer Stickstoff-

25 atmosphäre 0,5 bis 4 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird mit dem gleichen bis doppelten Volumen eines aliphatischen Alkohols wie Methanol oder aber einer Alkohol/Wasser-Mischung verdünnt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, zur Zersetzung überschüssigen

30 Kupfer(I)cyanids in einer salzsauren Eisen(III)chloridlösung gerührt, erneut filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser bis zum neutralen, fast farblosen Ablauf gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

35 Das so hergestellte Rohprodukt wird zur Reinigung in 70 bis 100°C warmem N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst, mit Aktivkohle versetzt, 30 min nachgerührt und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen auf 60°C wird das Produkt durch Zusatz von 60 bis 65 vol.-%igem Ethanol ausgefällt, 3 h bei 60°C nachgerührt, langsam auf Raumtemperatur

40 abgekühlt, abfiltriert, mit Ethanol NMP-frei gewaschen und getrocknet.

In der Regel haben die erfindungsgemäß erhaltenen 9-Cyanoperylen-dicarbonsäuremonoimide bereits einen so hohen Wertgehalt (> 98%),

45 daß auf eine weitere Reinigung verzichtet werden kann. Analysenreine Produkte können durch Umkristallisation aus aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol und Xylol, oder halogenierten Kohlen-

wasserstoffen, wie Methylenchlorid und Chloroform, oder durch Filtration einer Lösung der Produkte in diesen Lösungsmitteln über Kieselgel und anschließendes Einengen hergestellt werden.

- 5 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können die 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonensäuremonoimide I auf verfahrenstechnisch einfache, wirtschaftliche Weise in hohen Reinheiten (im allgemeinen > 98%) und guten Ausbeuten erhalten werden.

10

Die erfindungsgemäßen 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonensäuremonoimide der Formeln Ia und Ic eignen sich vorteilhaft als Fluoreszenzfarbstoffe, zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, insbesondere von Kunststoffen,

- 15 fen, Lacken, Druckfarben, anorganisch-organischen Compositen und oxidischen Schichtsystemen, als Dispergierhilfsmittel, Pigmentadditive für organische Pigmente und Zwischenprodukte für die Herstellung von Fluoreszenzfarbstoffen und Pigmentadditiven, zur Herstellung von im gelben Bereich des elektromagnetischen Spek-

- 20 trums absorbierenden und/oder emittierenden wäßrigen Polymerisationsdispersionen und Inkjetttinten, als Photoleiter in der Elektrophotographie, als farbgebende oder farbkorrigierende Komponente in emissiven und transflektiven Farbfiltern und in retroreflektiven Vorrichtungen, als Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen, als Aktivkomponenten in der Fluoreszenzkonversion, in Fluoreszenzsolarkollektoren, in Biolumineszenzarrays sowie in der Photovoltaik und als Laserfarbstoffe.

- Die ebenfalls erfindungsgemäßen, polymerisierbaren 9-cyanosubstituierten Perylen-3,4-dicarbonensäuremonoimide der Formel Ib eignen sich insbesondere als Fluoreszenzfarbstoffe, zur Reaktiveinfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, insbesondere von Lacken, Druckfarben und anorganisch-organischen Compositen, zur Herstellung von Ausblutlichtern, im gelben

- 35 Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierenden und/oder emittierenden wäßrigen Polymerisationsdispersionen, als farbgebende oder farbkorrigierende Komponente in emissiven und transflektiven Farbfiltern und in retroreflektiven Vorrichtungen sowie und als migrationsstabilisierter Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen.

Beispiele

a) Herstellung von 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIa

5 Beispiel 1

10 g (30 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid wurden unter Rühren bei 0-10°C in 200 g Schwefelsäure gelöst, zunächst mit 0,2 g Iod als Katalysator und anschließend in 10 min mit 5 g (30 mmol) Brom versetzt. Nach 4stündigem Rühren bei dieser Temperatur und Ausblasen von überschüssigem Brom mit Stickstoff wurde das Reaktionsgemisch auf 1000 ml Eiswasser gefällt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

15

Es wurden 12,0 g 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIa in Form eines rotbraunen, amorphen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von > 300°C erhalten, was einer Ausbeute von 96% entspricht.

20

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 65,85/65,7; H: 2,25/2,25; O: 11,95/12,2; Br: 19,95/19,85;

25 Masse (FD, 8kV): m/z = 400,4 [M⁺, 100%];

IR (KBr): ν = 1750 (s, C=O), 1725 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 487 (9750), 511 (31330) nm.

Beispiel 2

30

Eine Mischung aus 10 g (30 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid, 0,2 g Iod als Katalysator, 7,5 g (45 mmol) Brom (zuge-
tropft innerhalb von 10 min) und 250 ml Eisessig wurde unter Rühren 8 h auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf
35 Raumtemperatur und Ausblasen von überschüssigem Brom mit Stickstoff wurde der Reaktionsansatz mit 500 ml Methanol verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in 150 ml Methanol aufgeschlämmt, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert, 2 h
in 500 ml 2 gew.-%iger Natriumthiosulfatlösung gerührt, ab-
40 filtriert, mit 70° warmem Wasser bis zum neutralen, fast farblosen Ablauf gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

Es wurden 11,3 g 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIa in Form eines rotbraunen, amorphen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt
45 von > 300°C, was einer Ausbeute von 94% entspricht.

34

b) Herstellung von 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIb

Beispiele 3 bis 5

- 5 Eine Mischung aus 10 g (25 mmol) 9-Bromperylene-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIa, 4,5 g (50 mmol) Kupfer(I)cyanid und 120 ml des Verdünnungsmittels V wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre t h auf T°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 60°C (Beispiel 3) bzw. Raumtemperatur (Beispiele 4 und 5) wurde mit 300 ml Methanol (Beispiel 3) bzw. einer Mischung aus Methanol und Wasser im Volumenverhältnis 1:3 (Beispiele 4 und 5) verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in eine Mischung aus 25 g Eisen(III)chlorid-Hexahydrat, 100 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure eingetragen, die entstandene
- 15 Suspension zunächst 2 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h bei 70°C gerührt, erneut filtriert, der Rückstand mit 70°C warmem Wasser bis zum neutralen, fast farblosen Ablauf gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.
- 20 Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

25	Bsp	Verdünnungsmittel V	t [h]	T [°C]	Ausbeute/Reinheit [g (%)] / [%]	Aussehen
	3	Sulfolan	1	280	7,5 (86) / >97	braun, mikro-kristallin
30	4	N-Methylpyrrolidon	3	200	7,65 (88) / >95	braun, amorph
	5	N,N-Dimethylacetamid	6	165	7,4 (85) / >95	braun, amorph

Analytische Daten:

35

Schmelzpunkt : > 300°C;

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,55/79,2; H: 2,6/2,6; N: 4,05/4,1; O: 13,8/14,1;

Masse (FD, 8kV): m/z = 347,2 [M⁺, 100%];

40 IR (KBr): ν = 2200 (m, C≡N), 1760 (s, C=O), 1725 (s, C=O) cm⁻¹;

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ε) = 473 (14870), 496 (39750) nm.

35

c) Herstellung der 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureimide Ia

Beispiele 6 bis 16

5 x g (X mmol) Amin IV und y g (Y mmol) Katalysator K wurden unter Rühren in v ml Lösungsmittel L vorgelegt und bei Raumtemperatur portionsweise mit 6,95 g (20 mmol) 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid IIIb versetzt. Nach 15minütigem Spülen der Apparatur mit Stickstoff wurde das Gemisch unter Rühren t h auf die Reaktionstemperatur T°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt entweder direkt (Beispiele 6,12, 14-16 oder aber nach Abziehen der Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum (Beispiele 7-11, 13) abfiltriert, mit viel Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

15

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Dabei bedeuten:

20

ZnAc: Zinkacetatdihydrat
DMAc: N,N-Dimethylacetamid
NMP: N-Methylpyrrolidon

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp	Amin IV	x [g]	X [mmol]	Kat. K	Y [g]	Y [mmol]	L	V [ml]	t [h]	Ausbeute [g / %]	Aussehen	Smp. [°C]
6	Methylamin	0,9	30	-	-	-	H ₂ O	300	5	6,2 / 86	rotbraun, kristallin	>300
7	n-Dodecylamin	4,1	22	-	-	-	DMAC	100	1,5	9,1 / 88	rotbraun, amorph	219 - 221
8	5-Nonylamin	3,6	25	-	-	-	NMP	150	2	7,5 / 79	rotorange, amorph	203 - 204
9	2,6-Diisopropyl- pylanilin	7,1	40	ZnAc	1,0	4,5	NMP	200	3	8,6 / 85	orangerot, mikrokrist.	>300
10	2,5-Di-tert.- butylanilin	8,2	40	ZnAc	1,0	4,5	NMP	200	3	9,3 / 87	orange, mikrokrist.	>300
11	p-Methoxy- benzylamin	3,45	25	-	-	-	NMP	200	2	7,65 / 82	braunorange, amorph	>300
12	5-Amino-1-pen- tanol	2,3	22	-	-	-	NMP	200	1,5	6,85 / 79	braunrot, mikrokrist.	282 - 284
13	Hexamethylen- diamin	11,6	100	-	-	-	NMP	200	3	6,7 / 75	braun, amorph	273 - 275
14	2-(p-Amino- phenyl)-ethanol	5,5	40	Cu ₂ O	0,5	3,5	NMP	350	3	6,35 / 68	rotorange, mikrokrist.	>300
15	p-Hydroxyphen- ethylamin	3,45	25	-	-	-	NMP	250	3	7,5 / 80	braunorange, amorph	>300
16	p-Aminobenzol- sulfonsäure	17,3	100	Cu ₂ O	1,0	7,0	NMP	350	5	6,55 / 65	rotbraun, kristallin	>300

Analytische Daten zu Beispiel 6:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 80,0/79,9; H: 3,35/3,3; N: 7,75/7,8; O: 8,9/9,0;

5 Masse (FD, 8kV): $m/z = 360,2$ [M^+ , 100%];IR (KBr): $\nu = 2198$ (m, $C\equiv N$), 1679 (s, $C=O$), 1648 (s, $C=O$) cm^{-1} ;UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 471 (40110), 500 (52300) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 7:

10 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,7/81,5; H: 6,65/6,7; N: 5,45/5,5; O: 6,2/6,3;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 514,4$ [M^+ , 100%];IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1680 (s, $C=O$), 1649 (s, $C=O$) cm^{-1} ;UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 472 (37340), 501 (48060) nm.

15

Analytische Daten zu Beispiel 8:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 81,35/81,3; H: 5,95/5,9; N: 5,95/6,0; O: 6,75/6,8;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 472,5$ [M^+ , 100%];20 IR (KBr): $\nu = 2199$ (m, $C\equiv N$), 1681 (s, $C=O$), 1648 (s, $C=O$) cm^{-1} ;UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 473 (37860), 502 (50120) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 9:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

25 C: 83,0/83,2; H: 5,15/5,1; N: 5,55/5,5; O: 6,3/6,2;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 506,4$ [M^+ , 100%];IR (KBr): $\nu = 2202$ (m, $C\equiv N$), 1682 (s, $C=O$), 1651 (s, $C=O$) cm^{-1} ;UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 474 (36420), 504 (45550) nm.

30 Analytische Daten zu Beispiel 10:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 83,1/83,2; H: 5,65/5,6; N: 5,25/5,2; O: 6,0/6,0;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 534,4$ [M^+ , 100%];IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1683 (s, $C=O$), 1652 (s, $C=O$) cm^{-1} ;35 UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 473 (35040), 505 (42990) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 11:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,8/79,8; H: 3,9/3,9; N: 6,0/6,0; O: 10,3/10,3;

40 Masse (FD, 8kV): $m/z = 466,3$ [M^+ , 100%];IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1680 (s, $C=O$), 1650 (s, $C=O$) cm^{-1} ;UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 472 (37080), 502 (47660) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 12:

45 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 77,75/77,6; H: 4,65/4,7; N: 6,5/6,5; O: 11,1/11,2;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 432,4$ [M^+ , 100%];

38

IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1680 (s, $C=O$), 1650 (s, $C=O$) cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 472 (38220), 501 (50890) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 13:

5 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78,2/78,0; H: 5,2/5,2; N: 9,4/9,4; O: 7,2/7,4;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 445,3$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2199$ (m, $C\equiv N$), 1678 (s, $C=O$), 1650 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 471 (37600), 496 (50330) nm.

10

Analytische Daten zu Beispiel 14:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 79,8/79,7; H: 3,9/3,9; N: 6,0/6,0; O: 10,3/10,4;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 466,4$ [M^+ , 100%];

15 IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1682 (s, $C=O$), 1652 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 473 (37130), 504 (46220) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 15:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 C: 79,8/79,6; H: 3,9/3,9; N: 6,0/6,0; O: 10,3/10,5;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 466,3$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1683 (s, $C=O$), 1651 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 473 (37200), 503 (46340) nm.

25 Analytische Daten zu Beispiel 16:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 69,3/69,2; H: 2,8/2,8; N: 5,55/5,6; O: 15,95/6,0; S: 6,4/6,4;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 502,3$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2202$ (m, $C\equiv N$), 1678 (s, $C=O$), 1651 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

30 UV/VIS ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$): λ_{max} (ϵ) = 473 (36870), 504 (45630) nm.

d) Herstellung der 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureimide Ib

Beispiele 17 bis 23

35

x g (10 mmol) der monofunktionellen 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureimide Ib aus den Beispielen 12 bis 15 wurden unter Rühren in v_1 ml des Verdünnungsmittels V und v_2 ml der Base B gelöst und auf die gewünschte Reaktionstemperatur $T^\circ\text{C}$ erwärmt. Dann wurden lang-

40 sam eine Lösung von y g (Y mmol) des Carbonsäurechlorids V in v_3 ml des Verdünnungsmittels V zugetropft und die Reaktionsmischung t h bei der Reaktionstemperatur nachgerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter Vakuum bei 60°C (in Beispiel 17 bei 50°C) destillativ entfernt, der Rückstand wurde in
45 möglichst wenig Chloroform gelöst und einer Säulenfiltration über Kieselgel als stationärer und Chloroform als mobiler Phase unter-

39

worfen. Abschließend wurde das Lösungsmittels im Vakuum abgezogen.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse 5 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Dabei bedeuten:

DMF:	N,N-Dimethylformamid
10 DBU:	Diazabicycloundecen
ASC:	Acrylsäurechlorid
MASC:	Methacrylsäurechlorid

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3

Bsp.	x [g]	Ia aus Bsp	V ₁ [ml]	Verdm. V	V ₂ [ml]	Base B	V ₃ [ml]	Y [g]	Y [mmol]	Säure- chl. V	t [h]	T [°C]	Ausbeute [g / %]	Aussehen
17	4,3	12	-	Dioxan	100	Pyridin	50	1,35	15	ASC	2	55	2,8 / 58	rotbraun, amorph
18	4,3	12	-	Dioxan	100	Pyridin	50	1,35	13	MASC	1,5	80	3,95 / 79	braunrot, mikrokrist.
19	4,3	12	100	Dioxan	5	DBU	50	1,35	13	MASC	1,5	80	3,5 / 70	braunrot, mikrokrist.
20	4,3	12	100	DMF	10	Pyridin	30	1,6	15	MASC	1,5	80	3,65 / 73	braunrot, amorph
21	4,45	13	-	Dioxan	100	Pyridin	50	2,1	20	MASC	1,5	80	3,8 / 74	braun, amorph
22	4,65	14	-	Dioxan	150	Pyridin	50	2,1	20	MASC	1,5	80	4,35 / 81	rotorange, mikrokrist.
23	4,65	15	-	Dioxan	150	Pyridin	50	2,6	25	MASC	2	80	4,45 / 83	braunorange, mikrokrist.

Analytische Daten zu Beispiel 17:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 76,55/76,5; H: 4,55/4,5; N: 5,75/5,8; O: 13,15/13,2;

5 Masse (FD, 8kV): $m/z = 486,4$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1680 (s, $C=O$), 1650 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 472 (37550), 501 (49980) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 18:

10 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 76,8/76,8; H: 4,8/4,8; N: 5,6/5,6; O: 12,8/12,8;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 500,4$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1680 (s, $C=O$), 1649 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 472 (36970), 501 (49560) nm.

15

Analytische Daten zu Beispiel 21:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 77,15/77,0; H: 5,3/5,3; N: 8,2/8,25; O: 9,35/9,45;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 513,5$ [M^+ , 100%];

20 IR (KBr): $\nu = 2198$ (m, $C\equiv N$), 1682 (s, $C=O$), 1651 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 472 (36440), 502 (48980) nm.

Analytische Daten zu Beispiel 22:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

25 C: 78,65/78,5; H: 4,15/4,2; N: 5,25/5,3; O: 11,95/12,0;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 534,5$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1682 (s, $C=O$), 1651 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 473 (35090), 504 (46720) nm.

30 Analytische Daten zu Beispiel 23:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 78,65/78,4; H: 4,15/4,2; N: 5,25/5,3; O: 11,95/12,1;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 534,4$ [M^+ , 100%];

IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1683 (s, $C=O$), 1650 (s, $C=O$) cm^{-1} ;

35 UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 473 (34990), 503 (46530) nm.

Herstellung der 9-Cyanoperylen-3,4-dicarbonsäureimide Ic

Beispiele 24 bis 30

40

Eine Mischung aus x g (0,1 mol) 9-Bromperylene-3,4-dicarboximid VI, y g (Y mol) Kupfer(I)cyanid und v ml Verdünnungsmittel V sowie 50 g Pyridin als Katalysator in Beispiel 30 wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre t h auf die gewünschte Reakti-

45 onstemperatur $T^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde entweder mit dem gleichen Volumen Methanol (Beispiele 24, 25, 27, 29) oder aber mit 40 Vol.-% einer Ethanol/Wasser-Mischung

42

im Volumenverhältnis 1:1 (Beispiele 26, 28, 30) verdünnt, der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, zur Zersetzung überschüssigen Kupfer(I)cyanids 1 h bei 60°C in einer Mischung aus 1000 ml Wasser, 150 ml konz. Salzsäure und 100 g Eisen(III)-chlorid gerührt, erneut filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser bis zum neutralen, fast farblosen Ablauf gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

Das so hergestellte Rohprodukt wurde zur Reinigung in v' ml 80°C warmem N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst, mit 10 g Aktivkohle versetzt, 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen auf 60°C wurde das Produkt durch Zusatz von 500 ml 65 vol.-%igem Ethanol ausgefällt, 3 h bei 60°C nachgerührt, langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, abfiltriert, mit Ethanol NMP-frei gewaschen und getrocknet.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

20 Dabei bedeuten:

NMP:	N-Methylpyrrolidon
DMAc:	N,N-Dimethylacetamid

25

30

35

40

45

Tabelle 4

Bsp	x [g]	VI	Y [g]	Y [mol]	Verdm. V	t [h]	T [°C]	v' [ml]	Ausbeute [g / %]	Aussehen	Smp. [°C]
24	56,8	9-Brom-N-dodecyl- perylendicarboximid	22,4	0,25	Sulfolan	1	275	500	42,7 / 83	rotbraun, mikrokrist.	220 - 221
25	52,6	9-Brom-N-(5-nonyl)- perylendicarboximid	22,4	0,25	Sulfolan	1	275	500	35,4 / 75	rotorange, amorph	203 - 204
26	48,2	9-Brom-N-cyclohexyl- perylendicarboximid	11,6	0,13	NMP	3	200	450	33,4 / 78	rotorange, amorph	>300
27	56,0	9-Brom-N-(2,6-diiso- propylphenyl)perylene- dicarboximid	22,4	0,25	Sulfolan	1	275	700	40,5 / 80	orangerot, mikrokrist.	>300
28	56,0	9-Brom-N-(2,6-diiso- propylphenyl)perylene- dicarboximid	11,6	0,13	NMP	3	200	675	37,9 / 75	orangerot, mikrokrist.	>300
29	58,8	9-Brom-N-(2,5-di-tert.- butylphenyl)- perylendicarboximid	22,4	0,25	Sulfolan	1	275	600	43,3 / 81	orange, mikrokrist.	>300
30	46,6	9-Brom-N-(p-meth-oxyben- zyl)perylene-dicarboximid	17,9	0,20	DMAC	4	165	650	35,9 / 77	orangerot, mikrokrist.	>300

Analytische Daten zu Beispiel 26:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

5 C: 81,3/81,1; H: 4,7/4,7; N: 6,55/6,6; O: 7,45/7,6;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 428,2$ [M^+ , 100%];IR (KBr): $\nu = 2200$ (m, $C\equiv N$), 1684 (s, $C=O$), 1649 (s, $C=O$) cm^{-1} ;UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ϵ) = 475 (37100), 502 (48530) nm.

10

15

20

25

30

35

40

45

9-Cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide

Zusammenfassung

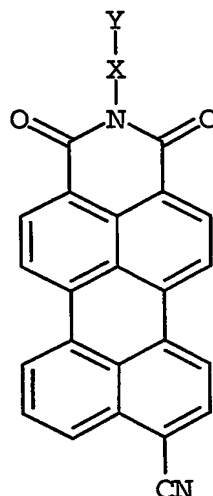
5

9-cyanosubstituierte Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide der allgemeinen Formel I

10

15

20



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25 X eine chemische Bindung;

30 C₁-C₃₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch -COOR¹, -SO₃R¹, Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

40 C₅-C₈-Cycloalkylen, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen und/oder das ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, -COOR¹, -SO₃R¹, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;

45 Arylen oder Hetarylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -COOR¹, -SO₃R¹, -CONH-R¹ und/oder -NH-COR¹ substituiert sein kann;

2

- 5 C_1 - C_{20} -Alkylarylen oder -hetarylen, dessen Alkylengruppe jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das jeweils durch -COOR¹, -SO₃R¹, -CONHR¹, -NHCOR¹, Cyano, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 10 Aryl- oder Hetaryl- C_1 - C_{20} -alkylen, dessen Alkylengruppe durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das jeweils durch -COOR¹, -SO₃R¹, -CONHR¹, -NHCOR¹, Cyano, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 15 Y eine funktionelle Gruppe Y' oder eine polymerisierbare Gruppe P;
- 20 oder
- 25 X-Y gemeinsam einen Rest R;
- Y' Amino, Hydroxy, -COOH, -SO₃H, Chlor oder Brom;
- 30 P einen Rest der allgemeinen Formel II
- $$\text{---Q---(CH}_2\text{)}_n \begin{array}{l} \text{A} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CHB} \end{array}$$
- 35 A, B unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder gemeinsam einen Cyclopenten- oder Cyclohexenring, der die Doppelbindung, an die A und B gebunden sind, enthält;
- 40 Q eine chemische Bindung;
- 45 eine Gruppierung -O-, -NR²-, -S-, -OCO-, -OCOO-, -OCONR³-, -NR³CO-, -NR³COO-, -NR³CONR⁴-, -CO-, -COO-, -CONR³-, -SO₂-O-, -SO₂NR³-, -O-SO₂- oder -NR³SO₂-;

- n 0, 1, 2 oder 3;
- R Wasserstoff;
- 5 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, Aryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann, und/oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 10
- 15 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen und/oder das durch C₁-C₆-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 20 Aryl oder Hetaryl, das durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR⁵, -NHCOR⁵ und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;
- 25 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
- R² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Aryl, Aryl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl oder Formyl;
- 30 R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₆-Alkyl; Aryl oder Aryl-C₁-C₆-alkyl, das jeweils durch Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sein kann;
- 35 R⁵ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Carboxy und/oder Cyano substituiert sein kann.

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.